

Next, the method of manufacture of the optical disk of the present invention is described in detail. As shown in Fig. 1 (schematic process diagram) and Fig. 2 (diagram describing the formed units in each process), after a conductive film has been formed by a vapor deposition or electroless plating method on the photoresist surface 1' of the glass substrate 1, nickel plating is performed, mask plate 1a, mother plate 1b, next a female? mold (stamper) 2 for mass production is manufactured. Next, the said stamper as a matrix, via a spacer 3, a transparent substrate 4 consisting of ethylene terephthalate type copolyester is arranged, a photosetting resin 5 is injected between the stamper 2 and the transparent substrate 4, light is irradiated from the substrate 4 side and forms recording layer? pits. ...

.... When the injection of photosetting resin ends, from the resin coat 3' side surface ultraviolet light rays, electron beam, or [radioactive] radiation is irradiated, causing setting, and in addition pits recorded on the boundary surface are formed with the stamper 2. Next, the stamper 2 is removed, and inverting the intermediate product consisting of the resin coat 3', substrate 4, and photosetting resin layer 5, a metallic protective layer 7 is formed on the record pit formation surface.

.... The optical disk of the present invention is itself manifested by the above-mentioned constitution, but when it comes to practical use, in order to prevent peeling off or [?], etc., of the metallic protective layer 7, a protective layer 6 as mentioned before (epoxy resin, methacrylic resin, urethane resin, or silicone resin and the like inorganic resins, etc.) may be formed.

Moreover, in the above example, using one disk substrate 4...

Fig_1

Recording completed glass disk
Nickel electrocasting --- master disk
Mother disk
Stamper

Plastic molding material
Plastic molding
Reflecting film vapor deposition
Protective film coating
Videodisk

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—150147

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月6日

G 11 B 7/24

7247—5D

B 32 B 15/08

1 0 4

6766—4F

B 41 M 5/00

7381—2H

G 11 C 13/04

7343—5B

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 光学ディスク

① 特 願 昭57—34339

② 出 願 昭57(1982)3月3日

③ 発 明 者 人見千代次

大津市堅田二丁目1番1—D—

103号

④ 発 明 者 市川林次郎

大津市蓮池町14番30—505

⑤ 発 明 者 浜与志久

大津市花園町15—7

⑥ 出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2丁目2番8

号

明 細 書

1. 発明の名称

光学ディスク

2. 特許請求の範囲

(1) 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであり、かつ $\frac{0.6}{\mu}$ 以上の固有粘度を有する共重合ポリエステル樹脂からなる光学的に透明なプレートの片面に光エネルギーによつて変化する可能な記録層が形成され、更に該記録層の露出側に金属被覆層を形成してなることを特徴とする光学ディスク。

(2) 特許請求の範囲第1項において、同項記載の金属被覆層形成板を、該金属被覆層形成面側が対向する様に接着剤を介して貼合し、両面を記録・再生可能に構成してなる光学ディスク。

(3) 特許請求の範囲第1又は2項において、金属被覆層の露出側に裏面保護層を形成したものである光学ディスク。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2p法(photo-polymer法)によつて形成される光学ディスクに関し、詳細には、ディスク基材として~~共重合ポリエステル樹脂~~共重合ポリエステル樹脂系重合体又はその樹脂体を使用してなる、透明性、非旋光性(非複屈折性)、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性、成形忠実性等に優れた光学ディスクに関するものである。

ディスクの片面に、光エネルギーによつて変化する可能な記録層(以下情報ビットという)を形成し、その露出側に金属被覆層を形成してディスク面側からレーザー光線を照射し情報を再生するタイプの情報記録・再生ディスクとして、ビデオディスクやオーディオディスク等が開発され、最近急速に発展してきている。

この種のディスク材料としては硬質塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂等が検討され、このうちポリメタクリル酸メチル系樹脂については一部で実用化が進められてい

る。しかしながらこれら公知の光学ディスク材料には以下に示す様な欠点があり、汎用性を高めていくうえで大きな隘路となつてゐる。

即ち硬質塩化ビニル系樹脂では、添加剤（成形性改善のための可塑剤等）がディスク表面に滲出（ブリード）して経時的に光線透過率が低下し、再生精度が低下するという問題がある。一方可塑剤等の添加量を少なくすると、ディスク成形時に光学的歪が生じ、再生時に再生歪が生じる等の問題が生じ、高感度・高精度が使命とされる光学ディスク材料としては致命的である。

またポリカーボネート系樹脂は透明性、耐熱性、機械的性質等において極めて優れているが、硬質である為成形性に難点があり、成形時に光学的歪が生じ易い（レターデーション値が大きく再生歪が生じる）。この為該樹脂で製作した光学ディスクでは再生（読取り）時に誤差（ノイズ）が生じ易い。

これに対しポリメタクリル酸メチル系重合体は透明性、非再生歪性に優れているが、耐熱性が乏し

く空気中の水分を吸収して表面側が膨張し反りが生じるという問題がある。この様な問題に対処する為、ディスク板と同厚の補強板を貼合して反り防止を図っているが、満足し得るものとは言い難い。しかもこの樹脂は機械的強度殊に耐衝撃強度が劣悪で割れ易く、また硬質である為成形性にも問題がある。この様な高硬度ゆえの難点をポリメタクリル酸エチルやポリメタクリル酸ブチル等の添加によつて改善しようとする動きもあるが、耐熱性が乏しくなり、実用面で障害になる。

また、ポリエチレンテレフタレート樹脂は、機械的性質、耐熱性等において優れているが、成形時の結晶化速度が早いため透明性を有するディスク成形体が得がたく、またたとえ、成形時の結晶化を抑えた場合でも透明性が不充分であり非常に高度の透明性を必要とされる光学ディスク用途には不適當である。

本発明者等は上記の様な事情に着目し、光学ディスクの汎用性を高めていく為にはその要求特性に応じた最適な樹脂を見出す必要があると考え、

その線に沿つて研究を進めてきた。そして以下に示す如き要求特性を全て満足し得る様な光学ディスクの開発を期して鋭意研究を行なつた。

① レーザー光線に光学的な歪を与えず（非再生歪性）、しかもレーザー光線を十分に透過する透明性を有していること。

② 光学ディスクは読取り誤差が生じない様な平面性の維持（反りが生じないこと）が不可欠であり、反りを生じる最大の原因は吸湿性にあると考えられる。光学ディスクの片面側に形成される情報ビット側には、レーザー光線反射用の金属被覆層が形成されているので、透明樹脂にも金属なみの耐吸湿性を与える必要がある。

③ 光学ディスクの製造作業性や使用時のハンドリング等を考えるとある程度の機械的強度や耐薬品性が必要である。

本発明は、かかる研究の結果完成されたものであつて、以下に2つ法による光学ディスクの提供を目的とするものである。即ち、本発明の光学ディ

スクとは、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであり、かつ0.4以上の固有粘度を有するエチレンテレフタレート系共重合ポリエステル（以下単に共重合ポリエステルと略称することがある）からなる光学的に透明なプレートの片面に（必要に応じて該プレートとほぼ同程度の屈折率を有するプラスチックからなる平坦で且つ裏面に光学的欠陥のない被覆層が形成され、該被覆層を形成したときはその露出側に）、光エネルギーによつて変化する記録層が形成され、更に該記録層の露出側に金属被覆層を形成してなるものであつて、該金属被覆層の反対側からレーザー光線を照射することにより情報を再生可能にしたところに要旨が存在する。

本発明で使用する主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである共重合ポリエステルとはテレフタル酸およびエチレンジグリコールを主成分とし、第3成分（共重合成分）としてイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸、ソフエノキシエタンジカルボン酸、ヘキ

サヒドロテレフタル酸等の酸成分、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンタリグリコール、ヘキサメチレングリコール、レクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のグリコール成分、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸等のヒドロキシ酸等を共重合したポリエステルを意味する。第3成分は2種以上併用しても差支えない。特に好ましい第3成分はイソフタル酸および/またはネオペンタリグリコールである。特に好ましい共重合ポリエステルはエチレンテレフタレートイソフタレート共重合体である。

また共重合ポリエステルに占めるエチレンテレフタレートの量は70~97モル多、好ましくは80~95モル多、更に好ましくは85~95モル多である。エチレンテレフタレート繰り返し単

位が70モル多以下になるとディスクの機械的性質、耐熱性、更に耐薬品性が低下する。一万97モル多を越えると透明性が不充分となること、あるいは光学的歪みが大きくなること(レターゲーション値が大きくなること)等、ポリエチレンテレフタレート樹脂と同様の欠点を生じる。

本発明に好ましいエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルの固有粘度はフェノールとテトラクロエタンの3対2混合溶媒を使用し、30℃で測定した値が0.4以上、通常0.4~0.85、好ましくは0.45~0.75、特に好ましくは0.5~0.70である。固有粘度が0.4以下の場合には機械的強度が不充分である。他方、固有粘度が0.85以上の場合には、樹脂の製造コストが高つく以外に、ディスク成型時に光学的歪みを生じやすくなる。

次に本発明に係る光学ディスクの製造法を簡単に説明する。第1図(概略工程図)及び第2図(各工程における成形体の説明図)に示す如く、ガラス基板1のフォトレジスト面1'に蒸着又は無電

解メツキ法で導電性膜を形成した後ニッケル電鍍を行ない、マスター盤1a、マザー盤1b、次いで大量複製のための離型(スタンパー)2を作製する。次いで該スタンパーを母型とし、スベラー3を介して、エチレンテレフタレート系共重合ポリエステルからなる透明基板4を配置し、スタンパー2と透明基板4の間に光硬化性樹脂5を注入し、基板4側から光を照射して記録層ビットを形成する。尚、基板4は前述の如く、ポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルを素材として成形するものであり、成形法は特に限定されないが、通常は注出成形法、注出圧縮成形法、射出成形法、射出圧縮成形法等が利用される。即ち上記素材を融点以上に加熱して溶融し、上記成形法に従って金型内に充填した後急冷して成形する。尚、結晶化温度付近での冷却速度は3℃/秒以上であることが望ましく冷却速度が遅いときは結晶が成長して透明性が低下するので可及的速やかに冷却することが推奨される。得られた基板の物性は 1.2mm厚さのものを基準

にとると、500~950nmの平均光線透過率が85%以上、レターゲーション値が110nm以下、吸収率は40%で、95%RHにおいて0.25%以下、耐衝撃強度は2.0kg・cm/cm以上であるものが望ましい。又該基板4は直接上述の成形工程に提供してもよいが、ビット形成面と反対側(即ち光学ディスク製品としては裏側)に該基板と同程度の屈折率を有する樹脂コート3'を形成して製品表面の平滑性を高めると共に保護を図る様にすることもできる。樹脂コート3'を形成する為の素材としては、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、シリコン系樹脂等が例示され、好ましいのはアクリル系樹脂である。又光硬化性樹脂5についても基板と同程度の屈折率を有するものであることが好ましい。光硬化性樹脂の注入が終ると、樹脂コート3'側の面から紫外線、電子線或いは放射線等を照射させて硬化させると共に、スタンパー2との境界面に情報ビットを形成する。次いでスタンパー2を外し、樹脂コート3'、基板4、光硬化樹脂層5からなる中間製品を

反転し、情報ビット形成面に金属被覆層7を形成する。金属被覆層7は、透明なディスク基板4の表面側から照射されるレーザ-光線を情報ビットの面で反射させる為のもので、金属の種類は特に制限されないが、最も一般的なのはアルミニウム、クロム、金、銀、銅、錫等であり、被覆層7の形成法は蒸着法、スパッタリング法、イオンブレイティング法等、従来から知られた全ての方法を採用することができる。またその厚さは、上記反射能が有効に発揮される限り格別の制約はないが、該被覆層の物性と経済性の両面を満足するうえで最も一般的なのは500~1500Å、特に好ましくは700~800Å程度である。

本発明の光学ディスクは上記の構成でその目的を達成するが、実用化に当つては金属被覆層7の剝離や変形等を防止する為前述の如き保護層8(エポキシ樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂或いはシリコン等の無機樹脂等)を形成するのがよい。

又上記の例では1枚のディスク基板4を用いて

片面側のみから記録情報を再生し得る様にしたが、例えば第3図に示す如く、金属被覆層7が対面する様に接着剤8を介して合体させれば、表・裏面を記録再生面として利用することができる。

本発明は概略以上の様に構成されており、その効果を要約すれば下記の通りである。

即ち、ポリエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルは透明性及び非旋光性が極めて良好であり、記録再生源たるレーザ-光線の進行方向性を阻害することがない。しかも耐吸湿性は金属と同程度の低レベルであるから保存時に反りが生じる様な恐れがなく、また適度の耐熱性も具備しているから、長期間に亘つて記録情報の保管と高度の再生能を維持する。

次に本発明の実施例を示すが、下記はもとより本発明を限定する性質のものではない。

尚、下記実施例において最大レタ-デーション値及び耐湿性とは、下記の方法で測定した値を言う。

[最大レタ-デーション値(R値)]

偏光顕微鏡を備えたセナルセンコンベンサー(日本地科学社製)を用い、ナトリウムランプを光源として測定した。

[耐 湿 性]

得られた光学ディスクを95%RH、40℃の雰囲気中に放置し、1時間毎に取り出して第4図に示す要領で反り(x)を測定した。

実施例1.

第5図は本発明の実施例1を示すもので、4は透明樹脂層、5は情報ビットを有する光学的記録層、7は透明樹脂層側から入射するレーザ-光線を有効に反射する反射層、6は反射層を傷やほこりから保護する保護層である。第6図は上記透明樹脂層4の成型手順を説明するもので、10、10'は圓面層11、11'を有する金型、12は樹脂である。

即ち、テレフタル酸ジメチル89部、イソフタル酸ジメチル11部とエチレングリコール70部とを酢酸マンガニン0.028部と二酸化ゲルマニウム0.024部を触媒として窒素雰囲気下140~

230℃に加熱してエステル交換反応を行ない、生成したメタノールを系外に留去した。反応開始後2時間30分でエステル交換反応が完了した。得られたエステル交換生成物に新酸トリメチル0.042部を添加し、10分間攪拌後反応系を徐々に減圧、昇温し、最終的に260℃、0.5mmHgの減圧下で約2時間重合を行なつた。重合完了後水中で3.4mm×3.4mm×4.0mmの粒子状にカッティングをした。得られたエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルの固有粘度は0.65でもつた。

この様にして得られたエチレンテレフタレート系共重合ポリエステル樹脂40部を、内径120mm、総深さ1.15mmの円盤状凹部を有する金型10、10'の間に入れ、更に該金型10、10'をヒートプレス内に設置し加温した。樹脂温度が270℃に達した後金型を70kg/cm²迄徐々に加圧し、約30秒放置した。減圧後、該金型をすみやかに約20℃の水中に入れ急冷した。冷却後、エチレンテレフタレート系共重合ポリエステル樹脂成型

体からなる透明樹脂層4を取り出した。

得られた透明樹脂層4の上に、メタルメタクリレート(30部)、メタルアクリレート(10部)、エチレンジグリコールジメタクリレート(20部)、トリメタロールプロパントリメタクリレート(40部)及びベンゾインエタールエーテル(0.1部)からなる液をグラビアコーティングの手法で10 μ mの厚みに塗布した後、情報ビットの刻まれたスタンパーを、5 μ mのスペーサーを介して透明樹脂層4にかき、紫外線ランプで10分間照射し架橋させた。

スタンパー及びスペーサーを取り除くと10 μ mの光学的記録層5が得られた。該複合成型体の光学的記録層側に真空蒸着により約1000 \AA のアルミニウム薄膜(反射層7)を形成した後、メタルメタクリレート(40部)、メタルアクリレート(5部)、エチレンジグリコールジメタクリレート(15部)、トリメタロールプロパントリメタクリレート(40部)及びベンゾインエタールエーテル(0.1部)からなる樹脂を約15 μ m塗布

0.024部を触媒として窒素雰囲気下140~230 $^{\circ}$ Cでエステル交換反応を行い、生成したメタノールを系外に留去した。反応開始後2時間40分でエステル交換反応が完了した。得られたエステル交換生成物に隣酸トリメチル0.042部を添加し10分間攪拌後反応系を徐々に減圧昇温し、最終的に280 $^{\circ}$ C、0.2 mmHg の減圧下で2時間20分重合を行なった。重合完了後水中で3.4 \times 3.4 \times 4 mm の板状にカットイングをした。得られたポリマーの固有粘度は0.58であった。

このようにして得られたエチレンジグリコール系共重合ポリエステル樹脂を用いて、透明樹脂層4を実施例1と同様にヒートプレスで作成した(樹脂温度:270 $^{\circ}$ C、ヒートプレス時のゲージ圧70 kg/cm^2)。このエチレンジグリコール系共重合ポリエステル樹脂からなる透明樹脂層4に実施例1と同様に光学的記録層5、反射層7、保護層8を積層して光学ディスクを作成した。第1表に透明樹脂層の特性を、又第2表に光学ディスクの特性をそれぞれ比較例1、2及び3とともに示した。第1表より実施例1でのエチレンジグリコール系共重合ポリエステル樹脂からなる透明樹脂層4は、比較例1に対して透明性、光学的歪みの点で、比較例2に対して機械的特性、光学的歪みの点で、更に比較例3に対して吸水性の点で優れていることがわかる。

また、第2表より同じく実施例1での透明樹脂層4は比較例1に対して透明性、光学的歪みの点で、比較例2に対して耐湿性、機械的強度、耐衝撃性、光学的歪みの点で、又比較例3に対して耐湿性、耐衝撃性の点で優れていることがわかる。

実施例2
テレフタル酸ジメチル100部とエチレンジグリコール80部、ネオペンチルグリコール10部とを酢酸マンガン0.028部と二酸化ゲルマニウム

の特性をそれぞれ比較例1、2及び3とともに示した。

実施例2

テレフタル酸ジメチル100部とエチレンジグリコール80部、ネオペンチルグリコール10部とを酢酸マンガン0.028部と二酸化ゲルマニウム

の特性をそれぞれ比較例1、2及び3とともに示した。

第1表より実施例2でのエチレンジグリコール系共重合ポリエステル樹脂からなる透明樹脂層4は、比較例1に対して透明性、光学的歪みの点で、比較例2に対しては機械的特性、光学的歪みの点で、更に比較例3に対しては吸水性(耐湿性)の点で優れていることがわかる。

また、第2表より同じく実施例2での透明樹脂層4は比較例1に対して透明性、光学的歪みの点で、比較例2に対して耐湿性、機械的強度、耐衝撃性、光学的歪みの点で、又比較例3に対して、耐湿性、耐衝撃性の点で優れていることがわかる。

比較例1.

透明樹脂層4を、市販のポリエチレンジグリコール樹脂(固有粘度0.8)を用いて実施例1と同様にヒートプレスで作成した(樹脂温度:270 $^{\circ}$ C、ヒートプレス時のゲージ圧50 kg/cm^2)。このポリエチレンジグリコール樹脂からなる透明樹脂層4に実施例1と同様に光学的記録層5、反

反射層7、保護層8を積層して光学ディスクを作成した。

比較例2

テレフタル酸ジメチル29部、イソフタル酸ジメチル71部とエチレングリコール70部とを用いて実施例1と同様の方法で重合し固有粘度1.01のエチレンイソフタレート系共重合ポリエステル樹脂を得た。(最終重合条件: 280℃、0.5 MPa下、8時間)

このようにして得られたエチレンイソフタレート系共重合ポリエステル樹脂を用いて、透明樹脂層4を実施例1と同様にヒートプレスで作成した(樹脂温度: 250℃、ヒートプレス時のゲージ圧50 kg/cm²)。このエチレンイソフタレート系共重合ポリエステル樹脂からなる透明樹脂層4に実施例1と同様に光学的記録層5、反射層7、保護層8を積層して光学ディスクを作成した。

比較例3

透明樹脂層4を、市販のポリメチルメタクリレート樹脂を用いて実施例1と同様にヒートプレス

で作製した(樹脂温度: 230℃、ヒートプレス時のゲージ圧50 kg/cm²)。

このポリメチルメタクリレート樹脂からなる透明樹脂層4に実施例1と同様に光学的記録層5、反射層7、保護層8を積層して光学ディスクを作成した。

実施例3

第7図は本発明の実施例3を示したもので、3'は平面性改良層、6は表面保護層を示す。

透明樹脂層4を次の様に作成した。実施例1と同様にして、直径120mm、厚さ1.10mmのエチレンテレフタレート系共重合ポリエステル樹脂からなる透明樹脂層4を得た。

この透明樹脂層4の両面にメーテル化メフミン100部、p-トルエンスルホン酸ナトリウム0.5部を混合してなるメフミン樹脂を、それぞれ5μm、20μmの厚みに塗布後、160℃で40分加熱し、硬化させ、それぞれ表面保護層6、平面性改良層3'を得た。得られた複合体の平面性改良層3'の側に実施例1と同様に順次光学的記録層5、

反射層7、保護層8をそれぞれ積層して光学ディスクを作成した。透明樹脂層4の特性を第1表に光学ディスクの特性を第2表にそれぞれ示した。

実施例4

第8図は本発明の実施例4を示すもので、8は実施例1において作成した反射層7を積層した2枚の複合体のそれぞれ反射層側を、厚さ20μmで100℃のポリブタジエン層を介して圧着し、光学ディスクを作成した。

以下余白

表1 透明樹脂層の特性

| 項目 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------|-------------------|------|------|------|------|
| 粘度 (Pa・s) | ASTM-D1003 91 | 90 | 75 | 91 | 92 |
| 固有粘度 (1.04/分) | ASTM-D1003 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 0.9 |
| 熱安定性 (24hr) (g) | ASTM-D1003 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0.25 | 0.4 |
| 最大レゾナンス厚 (nm) | 本 | 50 | 150 | 150 | 15 |

表2 光学ディスクの特性

| 項目 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---------------|------|------|------|------|------|
| 直径 (mm) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 最大レゾナンス厚 (nm) | 本 | 50 | 150 | 150 | 15 |

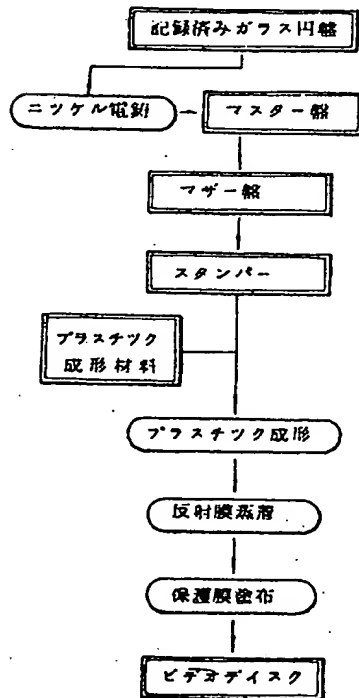
4. 図面の簡単な説明

第1図は光学ディスクの製造法を例示する概略工程図、第2図は第1図の各工程における成形体の説明図、第3図は本発明に係る光学ディスクを例示する断面略図、第4図は耐吸湿性の測定法を示す説明図、第5、7、8図は実施例で得た光学ディスクを示す断面略図、第6図は本発明で用いる金型の概念図である。

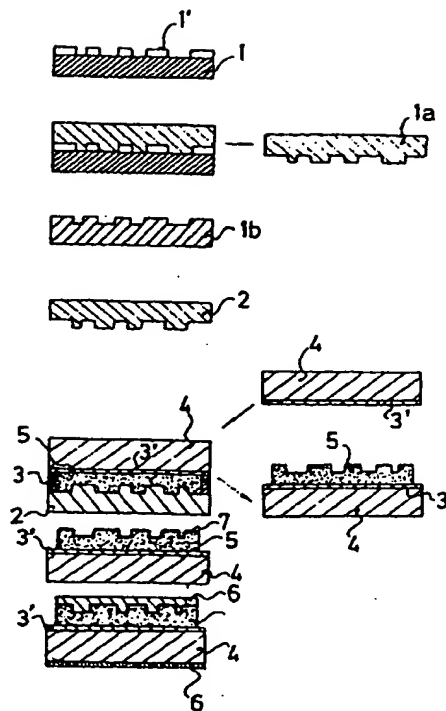
- 1 a … マスター盤 2 … スタンパー
- 3' … 樹脂コート（平面性改良層）
- 4 … 透明樹脂層
- 5 … 情報ビット（光学的記録層）
- 6 … 保護層
- 7 … 金属被覆層（反射層）

特許出願人 東洋紡績株式会社

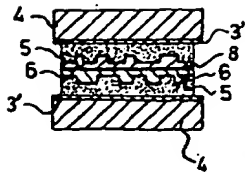
第1図



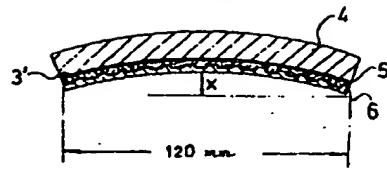
第2図



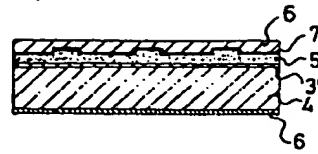
第 3 図



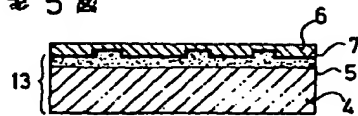
第 4 図



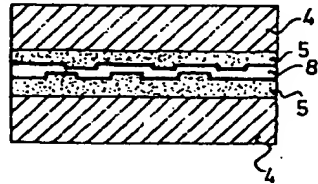
第 7 図



第 5 図



第 8 図



第 6 図

